

## О МЕХАНИЗМЕ ВЫЦВЕТЕНИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 6Ж

Э. ВАРГА, Л. КОЗМА, Э. ФАРКАШ и М. МОЛНАР

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, г. Сегед

*(Поступило в редакцию 1 марта 1978 г.)*

Представлены результаты исследований фоторазложения молекул родамина 6Ж. Установлена природа происходящих процессов и показано, что добавки, имеющие разные химические свойства значительно изменяют скорость и выход фотохимических процессов. Доказана возможность увеличения оптической прочности растворов родаминов.

Растворы органических красителей имеют особое значение в области создания мощных, плавно перестраиваемых лазеров. Недостаток этих веществ заключается в том, что мощный свет накачки и генерации разрушает часть активных молекул, поэтому сильно меняются параметры генерации, увеличиваются потери и уменьшается энергия генерации. Очевидно, что долго работающие активные среды можно составить только путем исключения процессов фотораспада. Одним из самых эффективных лазерных сред является раствор родамина 6Ж, относящийся к ксантеновой группе красителей. Явление его выцветания давно известно, однако, детальное исследование механизма происходящих процессов начали изучать всего несколько лет тому назад. Изучению этого вопроса посвящено много работ [1—17], все же нельзя считать его решенным, так как имеется ряд противоречивых результатов.

В зависимости от интенсивности, длительности и спектрального состава облучающего света, для выхода фотопроцессов получили  $10^{-2}$ — $10^{-7}$  молекул/фотон. По мнению одних авторов кислород, присутствующий в растворе, замедляет или уничтожает [7, 9, 15], а по данным других авторов стимулирует [3, 8] фотохимические процессы. В работе [1] не наблюдали зависимость выцветания от природы растворителя и от добавки тушителя триплетного состояния, а в работах [2, 8—10, 12, 13, 15, 16] обнаружено сильное влияние на эти же параметры. На основе детального анализа влияния разных факторов на фотораспад (рН раствора [6], температуры [4], разных добавок [8, 12, 15], диспергирующих веществ [6, 18], растворителя, параметров облучения [1, 2, 4, 7, 10—13, 16, 17], концентрации красителя [1, 2, 6, 7, 9, 17]), предложено несколько методов для избежания фоторазложения. Выцветание раствора считают следствием фотовосстановления [1, 7, 9, 10, 16], фотоокисления [6, 8] и агрегации молекул красителя с фотопродуктами [2, 6, 11, 14].

Несколько лет тому назад начато нами исследование этого вопроса [25]. В настоящей работе представлены те новые экспериментальные результаты, на основе которых — учитывая и литературные данные, относящиеся к подоб-

ным соединениям [19—24] — можно определить механизм химических реакций и позволяющих объяснить кажущиеся противоречия опубликованных результатов.

Можно предположить, что химическая реакция, вызывающая полное необратимое выцветание родамина 6Ж состоит из нескольких реакций, имеющих разные скорости. Известно из результатов импульсных фотолитических исследований, что в обескислороженном этанольном растворе под влиянием облучения происходит очень быстрое выцветание, которое вызывается фотовосстановлением. В этом случае возникает лейкородамин через промежуточный продукт, имеющий семихиноновую структуру. Механизм фотовосстановления отличается при облучении ультрафиолетовым или видимым светом.

При облучении светом  $\lambda > 300$  нм молекула поглощает один фотон и переходит в первое возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ), откуда внутренней конверсией переходит в возбужденное триплетное состояние ( $T_1$ ).



Две молекулы, находящиеся в основном и триплетных состояниях, или оба в  $T_1$  реагируют между собой и образуется семихиноновый ион-радикал с положительным и отрицательным зарядом:

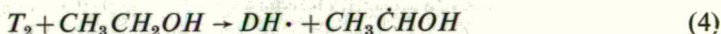


Семихиноновые ион-радикалы диспропорционируют и димеризуются, или возвращаются в основную форму красителя.

В случае облучения светом  $\lambda < 300$  нм уже и растворитель играет важную роль в механизме химической реакции. Молекула переходит в первое триплетное состояние вышеописанным путем, потом снова поглощает один фотон и переходит во второе возбужденное состояние  $T_2$ :



Энергия второго триплетного состояния достаточно для разрушения C—H связи спирта:



Таким образом возникает интермедиерная молекула с семихиноновой структурой и свободный радикал спирта, реагирующий димеризацией или диспропорционированием. Лейко-краситель в присутствии кислорода не стабильный, быстро окисляется в оригинальную форму родамина 6Ж, и этот процесс стимулирует облучение (автосенсибилизированное окисление).



В этом случае наблюдается только фотосенсибилизированное окисление спирта до уксусной кислоты или ацетона.





Образование лейко-красителей, хотя эта реакция безусловно происходит, в описанных условиях не может быть причиной необратимого выцветания красителя.

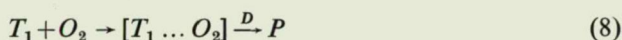
Исследования продуктов фотолиза родамина 6Ж, а также хроматографический анализ продуктов, возникающих в темновой реакции, изучение спектров поглощения, флуоресценции, ИР и ЯМР спектроскопия проводили к выводу, что необратимое выцветание красителя вызывают фотоокислительные процессы. Для подтверждения правильности этого представления провели исследование, применяя разные растворители и добавки. Для фотоокислительных процессов представлены три основных механизма [24]. В каждом из них первый шагом является образование  $T_1$  состояния обычным путем по (1).

Согласно одним авторов из триплетной молекулы и свободного кислорода возникает семихинон ион-радикал с положительным зарядом, и восстановленный кислород, который вследствие высокой активности может окислить другую молекулу красителя:

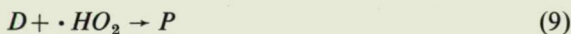


Где через  $X^+$  и  $P$  обозначены семихиноновый ион-радикал и продукт фотоокисления.

Согласно второму представлению, восстановленный кислород не образуется, а триплетная молекула красителя и кислород образуют комплекс, который Теренин назвал мольксидом. Этот продукт способен окислять молекулы красителя. Таким образом, этот процесс, по-существу, соответствует автосенсибилизированному фотоокислению:



Согласно третьему механизму продукты сенсibilизированного фотоокисления спирта (перокси радикалы, или перекись водорода) окисляют краситель:



Измерения скорости реакций дают возможность для определения истинного механизма происходящих процессов, и разработать метод для устранения процесса выцветания.

В ходе нашей работы в качестве объектов исследования мы применяли родамин 6Ж, растворенный в этаноле или в метаноле. Оказалось, что, переходя от одного растворителя к другому, получаются одинаковые экспериментальные результаты для выцветания, поэтому в настоящем сообщении по растворителям не подразделяем результаты. Для интенсивного облучения растворов применяли ксеноновую лампу типа ХВО—450, комбинируя специальными фильтрами. Исследованный раствор находился в кварцевой кювете, с толщиной 1 см, в измерительной полости спектрофотометра (тип. СФ—4 Optica Milano), с помощью которого измеряли временную зависимость коэффициента поглощения при  $\lambda = 535$  нм.

Общая кинетика реакции изображена на рис. 1а. Кривые скорости реакции, выражающие изменения скорости химических процессов, во времени, состоят из четырех участков, которые соответствуют разными реакциям. В первом, кратковременном периоде быстро уменьшается поглощение (I. участок кривой),

после этого медленно и линейно уменьшается коэффициент поглощения (II. часть), а затем быстро увеличивается скорость уменьшения поглощения (III. часть). В этом периоде наблюдается сильная зеленная флуоресценция, причем раствор почти полностью выцветает. В четвертом периоде медленно уменьшается слабое сохраненное поглощение. Ход общей кривой объясняется следующим образом: во время первого участка происходит фотовосстановление и быстро устанавливается равновесие между восстановлением красителя и окислением лейко-красителя, поэтому наблюдается второй, во времени почти постоянный участок. Эта вторая реакция имеет индуктивный характер и в нем происходят, с одной стороны сенсibilизированное окисление растворителя, а с другой стороны медленное необратимое уменьшение поглощения через фотоокисление. Появление индукционного периода известно из литературных данных [9, 19] и показано, что его продукты являются катализаторами третьего периода.

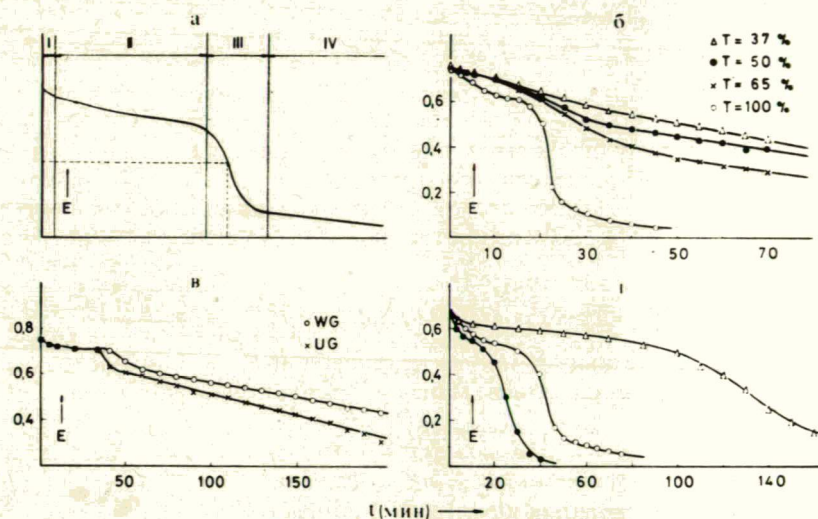


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от времени. а — общий вид кривых, б — влияние интенсивности облучения, измеренного применением фильтров, в — влияние спектрального состава облучения ○ ○ ○ видимый × × × ультрафиолетовый свет, г — влияние температуры и кислорода: ... 30 °C, × × × 65 °C, оба в присутствии кислорода, Δ Δ Δ 30 °C без кислорода.

Мы первыми исследовали влияние условий возбуждения на ход фото-реакций. В соответствии литературными данными, концентрируя облучение на маленькую поверхность, скорость реакции в значительной мере увеличивается. Кривые скорости реакции, показывающие сильную зависимость от пропускания нейтральных фильтров (серые металлические сетки) представлены на рис. 16. Видно, что при малых интенсивностях света появляется всего лишь второй линейный участок кривых. С ростом энергии облучения постепенно происходят реакции, вызывающие третий период. По эти данным следует, что при малой интенсивности облучения происходят только фотоокислитель-



ные процессы, которые вызывают образование цветных производных с ксантеновым скелетом. К образованию катализаторов фотореакций третьего участка кривой, или для вызывания необходимых реакций употребляется поглощение второго фотона, т. е. надо облучать образец большими энергиями.

После окончания третьего процесса в области поглощения родамина 6Ж (260—570 нм) больше не наблюдается поглощения раствора, одновременно и в области поглощения метанола уменьшается поглощение, что связано с фотораспадом растворителя. С большой вероятностью можно предположить, что продукты фотоллиза метанола катализируют агрегацию молекул родамина и его производных.

Изучая влияние спектрального состава облучающего света на ход кривых скорости реакции не получили значительных изменений. Рис. 1в показывает, что ультрафиолетовая часть (через UG фильтр), или видимая часть (через WG фильтр) спектра ксеноновой лампы вызывает практически одинаковый ход химических реакций по времени.

Рис. 1г показывает влияние температуры и кислорода на ход кривых скорости реакции. Видно, что переходя от 30 °С до 65 °С время полураспада (за которое разлагается половина молекул родамина) в присутствии кислорода увеличивается в два раза. Прокачивая кислород при комнатной температуре полувремя реакции увеличивается в пять раз.

Кривая скоростей реакции, изображенная на рис. 1а, характерна для автокаталитических реакций. Третья часть реакций, вероятно, катализирует продукты разложения растворителя. Для подтверждения этого представления мы приготовили десятикратное разбавление этанольного раствора родамина 6Ж при концентрации  $10^{-4}$  моль/л таким растворителем, который перед этим облучили 2000 лазерными импульсами. Рис. 2 показывает, что фотолизированные молекулы растворителя уменьшают время полуреакции в два раза. Если третья часть реакции является агрегацией молекул красителей и их фотопродуктов, тогда могут быть две причины большой скорости третьего периода: а) в системе увеличивается количество  $H_2O_2$  в индукционном периоде из-за сенсibilизированного окисления растворителя и, достигая критическую концентрацию, усиливается окисление красителя, который образованием агрегации типа  $P+D$  вызывает быстрое уменьшение концентрации красителя в растворе. б) быстрое появление агрегационных процессов вызывается уксусной кислотой, возникающей в процессе фотоллиза растворителя.

При постоянном облучении в течение 20 минут можно показать любой обычной аналитической реакцией присутствие в растворе  $H_2O_2$ . Мы показали йодометрическим методом, что ее максимальное количество достигается в момент времени, соответствующем началу третьего участка кривой скорости реакции.

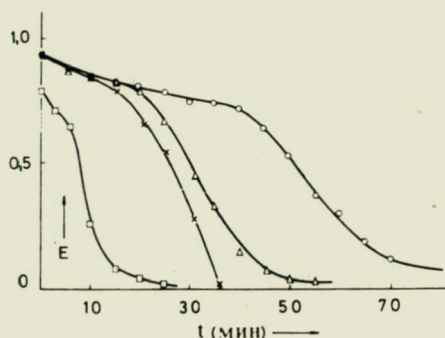


Рис. 2. Кривые скорости реакции: ○ ○ ○ этанольный раствор, разбавленные растворы, × × × фотолизированным раствором, △ △ △ фотолизированным спиртом, □ □ □ уксусной кислотой

Мы применяли ЯМР спектроскопический метод для изучения уксусной кислоты в фотолизированном этаноле и получили результаты, которые хорошо согласуются с литературными данными [14]. Также показано, что при добавлении уксусной кислоты, или любого другого вещества, имеющего кислотный характер, скорость реакции увеличивается. Это показывают кривые  $\circ \circ \circ$  и  $\square \square \square$  на рисунке 2. Необлученный раствор родамина 6Ж при концентрации  $10^{-5}$  моль/л разбавляли в два раза таким раствором, который сперва до полного

выцветания облучали при  $\lambda = 535$  нм. Смесь держали в темноте и через нескольких часов никаких изменений не обнаружили, т. е. без облучения не происходит агрегация фотопродуктов с исходным красителем. Под влиянием света ход реакции изображена кривой обозначенной крестиками на рис. 2. Практически такой же ход наблюдается, если раствор разбавляем фотолизированным спиртом (треугольники на рисунке 2).

Нами исследовано влияние растворителя на кинетику реакций. Полученные результаты представлены на рис. 3, где изображена зависимость оптической плотности  $E(t)$  раствора во времени, при  $\lambda = 535$  нм. Установлено, что в абсолютном метаноле и этаноле и в 96%-ном этаноле длительность первого периода 3—4 минуты, в изопропанол 6—8 минут, в трет-бутаноле этот период отсутствует. Этот опыт подтверждает, что сперва происходит фотовосстановление, так как отрыв  $\alpha-H$  в этаноле и метаноле одинаковый, в изопропанол происходит с большей энергией, а в трет-бутаноле не происходит. Отметим, что в противоречие с литературными данными [20, 24] мы не обнаружили влияние воды, содержащейся в спирте, на кинетику. Вещество, возникающее в индукционном периоде ( $H_2O_2$  или уксусная кислота) во всяком случае возникает сенсибилизированным окислением растворителя. Длительность индукционного периода соответствует последовательной возможности окисления этих веществ. У трет-бутанола индукционный период не возникает и это соответствует тому обстоятельству, что это вещество трудно окисляется. Необычные свойства бензильного спирта связаны с тем, что у него  $\alpha-H$  очень легко отрывается.

Рис. 3б показывает кривые скорости реакции в растворителях, содержащих сла-

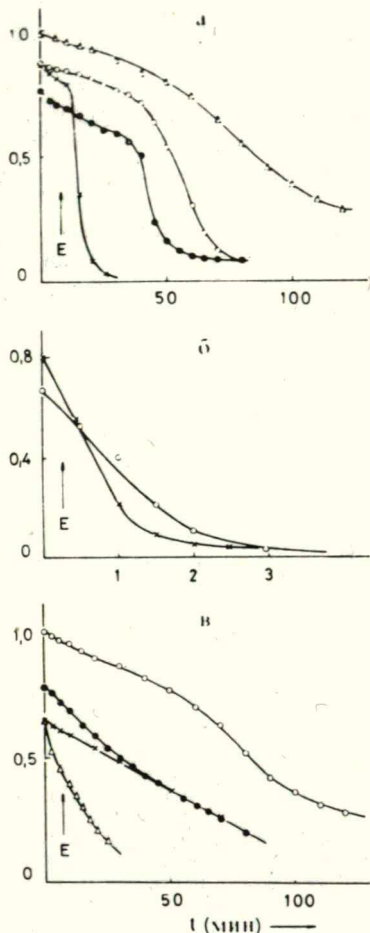


Рис. 3. Кривые скорости реакции в разных растворителях: а — ... в метаноле,  $\circ \circ \circ$  в этаноле,  $\times \times \times$  в изопропанол,  $\triangle \triangle \triangle$  трет-бутаноле, б —  $\circ \circ \circ$  в хлороформе,  $\times \times \times$  в бензильном спирте, в — ... в воде,  $\times \times \times$  в диметилформамиде,  $\triangle \triangle \triangle$  в диметилсульфоксиде,  $\circ \circ \circ$  в трет-бутаноле



босвязанный водород. Кривые имеют совсем иной ход, чем на рис. 3а. Уже через 3 минуты происходит полное выцветание красителей. В этих растворителях легко происходит фотовосстановление. Если раствор в бензиловом спирте после выцветания оставим на свету лаборатории, тогда через день раствор частью регенерируется, коэффициент поглощения увеличивается до 40%-ов. Этот факт непосредственно доказывает, что действительно восстановительный процесс играет роль.

На рис. 3г представлены результаты, относящиеся к неокисляющим растворителям. Показанные кривые приближаются к линейной зависимости, что можно объяснить следующим образом. Так как растворитель не имеет слабо связанный водород, фотовосстановление не происходит, однако, не возникают катализаторы, которые необходимы для развития третьего периода. В этом случае происходят только деструктивные фоторазложения через образование мольоксида.

На основе имеющихся результатов можно ожидать что следующие вещества уменьшают скорость фотореакций: а) антиоксиданты, которые лучше реагируют с кислородом чем краситель, или могут разложить возникающие переходные продукты типа  $DOO$ , б) тушители триплетта, препятствующие образованию мольоксида, типа  $T...O_2$ , в) вещества, которые способствуют разложению  $H_2O_2$ , г) детергенты, препятствующие мицелле образованием третьему периоду, имеющему ассоциационный характер, е) кислото-связывающие вещества, которые нейтрализуют калитически действующую уксусную кислоту.

Влияние разных добавок показывают кривые рис. 4. Влияние антиоксидантов на фотореакции этанольного расствора родамина 6Ж при концентрации  $10^{-5}$  моль/л показано на рис. 4.а. Видно, что гидрохинон, имеющий слабо-кислотный характер, увеличивает длительность второго индукционного периода и уменьшает крутизну хода кривой. Это влияние зависит от концентрации гидрохинона. Третий период начинается, когда гидрохинон полностью окисляется. Механизм действия парафенилендиамина такой же, только задержка больше, что вероятно связано с его основным характером. Антиокислители, имеющие сильно-кислотный характер ( $\beta$ -нафтол, аскорбиновая кислота) уменьшают длительность индукционного периода. Это также показывает на кислотно-каталитический характер третьего периода.

Рис. 4б показывает влияние материалов связывающих кислоты. Пиридин увеличивает длительность индукционного периода, но не меняет крутизну хода кривой и, одновременно, сильно замедляется третий период. Это объясняется тем, что пиридин связывает только катализатор третьего периода, но не является антиокислителем. У триэтиламина наблюдается уменьшение индукционного периода потому, что  $pK_a$  триэтиламина больше чем у пиридина и химические процессы третьего периода усиливаются и сильными основаниями. Крутизна хода кривой третьего периода сильно уменьшается и кривая быстро переходит в линейную часть, что связано уменьшением  $pH$  раствора, вследствие фотолитиза растворителя.

На рисунке 4в показано влияние различных детергентов. Длительность индукционного периода увеличивается, крутизна кривых однако не меняется, и третий период сильно сплющивается, что показывает агрегационный характер химического взаимодействия.

Из рисунка 4г видно влияние тиосульфата натрия, эффективно катализирующего разложение  $H_2O_2$ , поэтому уже при малой концентрации увеличивающего длительность индукционного периода. На третий период эта добавка практически не влияет.

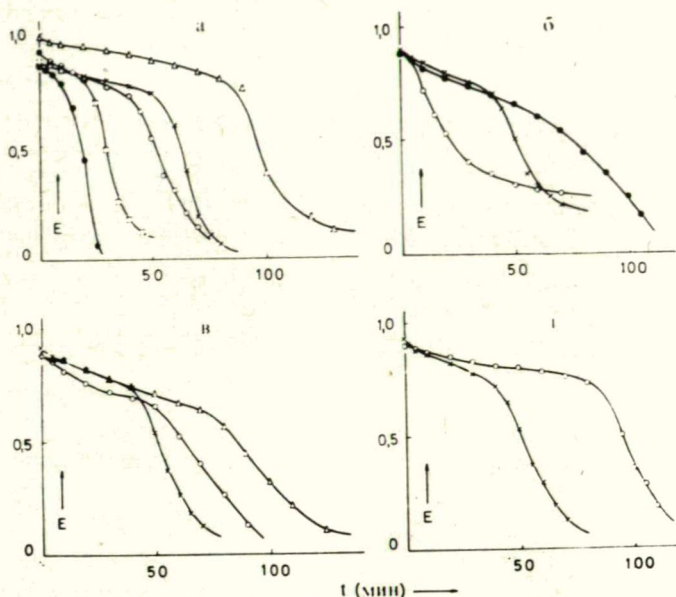


Рис. 4. Влияние добавок на ход кривых скорости реакции этанольных растворов роданина 6Ж. а —  $\circ \circ \circ$  без добавки,  $\times \times \times$   $10^{-3}$  моль/л гидрохинон,  $\triangle \triangle \triangle$   $10^{-3}$  моль/л п-фенилен, диамин,  $\square \square \square$   $10^{-4}$  моль/л аскорбиновая кислота,  $\dots$   $10^{-4}$  моль/л  $\beta$ -нафтол, б —  $\times \times \times$  без добавки,  $\dots$  5% пиридин,  $\circ \circ \circ$  5% триэтиламин, в —  $\times \times \times$  без добавки,  $\circ \circ \circ$  2% Тритон X-100,  $\times \times \times$   $10^{-3}$  моль/л лаурилсульфата натрия, г —  $\times \times \times$  без добавки  $\circ \circ \circ$   $10^{-4}$  моль/л тиосульфата натрия

В заключение можно сказать, что выцветание роданина 6Ж является сложным химическим процессом и отдельные элементы реакции имеют разные скорости. Поэтому следует, что для величины квантового выхода процессов получаем разные значения, в зависимости от того в каком временном интервале учитываем число разложенных молекул. Первый период имеет фотовосстановительный характер, его продукт в присутствии кислорода является метастабильным и быстро возвращается в исходный вид красителя. Других два периода имеют окислительный характер. Это объясняет, почему для влияния растворенного кислорода разные авторы не получили одинаковых результатов.

Второй период имеет индукционный характер, в котором происходит медленное фотоокисление молекул красителя и растворителя, продукты которого ( $H_2O_2$  или уксусная кислота) катализаторы третьего периода, представляющим агрегацию молекул красителя и фотопродуктов. Скорость фоторазложения молекул роданина 6Ж можно уменьшить разными добавками.



Нами проводятся дальнейшие исследования влияния добавок на разные характеристики растворов красителей, чтобы найти лазерные среды с большой оптической прочностью.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность профессору И. Кечкемети, директору института Экспериментальной физики за постоянный интерес к их работе.

### Литература

- [1] *Ippen, E. P., C. V. Shank, A. Dienes*: IEEE J. Q. E. **7**, 178 (1971).
- [2] *Weber, J.*: Phys. Lett. **37A**, 179 (1971).
- [3] *Beer, D., J. Weber*: Opt. Comm. **5**, 307 (1972).
- [4] *Fork, J.*: Appl. Phys. Lett. **20**, 472 (1972).
- [5] *Weber, J.*: Angew. Phys. **31**, 7 (1971).
- [6] *Britt, A. D., W. B. Moniz*: IEEE J. Q. E. **8**, 913 (1972).
- [7] *Demster, D. N., T. Morrow, M. F. Quinn*: J. Photochem. **2**, 343 (1973).
- [8] *Weber, J.*: Opt. Comm. **7**, 420 (1973).
- [9] *Kato, D., A. Sugimura*: Opt. Comm. **10**, 327 (1974).
- [10] *Снегова, М. И., А. С. Черкасов*: Ж. Физ. Хим. **48**, 462 (1974).
- [11] *Drake, J. M., R. I. Morse*: Opt. Comm. **13**, 109 (1975).
- [12] *Снегова, М. И., А. С. Черкасов*: Ж. Физ. Хим. **59**, 2067 (1975); **59**, 2249 (1975).
- [13] *Yamashita, M., H. Kashiwagi*: IEEE J. Q. E. **12**, 90 (1976).
- [14] *Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, Г. Р. Гиневич, С. С. Ануфрик, А. Ф. Абрамов*: Квантовая электроника **3**, 2064 (1976).
- [15] *Коробов, В. Е.*, Хим. Выс. Энерг. **10**, 177 (1976).
- [16] *Коробов, В. Е., Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов*: ЖПС **5**, 842 (1976).
- [17] *Sahar, E., D. Treves*: Opt. Comm. **21**, 20 (1977).
- [18] *Alfano, R. R.*: Opt. Comm. **7**, 191 (1973).
- [19] *Blum, H. F., C. R. Spealman*: J. Phys. Chem. **37**, 1123 (1933).
- [20] *Imamura, M., M. Koizumi*: Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 117 (1955); **29**, 899 (1956); **29**, 913 (1956); **30**, 249 (1957).
- [21] *Uchida, K., S. Kato, M. Koizumi*: Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 16 (1962).
- [22] *Kato, S., M. Koizumi*: Nature **184**, 1620 (1959).
- [23] *Lindquist, L.*: Arkiv för Kemi **16**, 79 (1960).
- [24] *Теренин, А. Н.*: Фотоника молекул красителей, Изд. Наука (1967).
- [25] *Козма, Л., Э. Фаркаш, И. Кечкемети, М. Молнар*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **22**, 33 (1976).

### ON THE MECHANISM OF THE BLEACHING OF RHODAMINE 6G DYE MOLECULES

É. Varga, L. Kozma, É. Farkas and M. Molnár

The results obtained by the investigation of photodecomposition of rhodamine 6G are presented. The nature of the accomplished processes are determined, and it is pointed out that the additives of different chemical characteristics change considerably the rate and yield of the photochemical processes. The possibility of increasing the optical durability of rhodamine dye solutions is pointed out.